

D2

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10218676
PUBLICATION DATE : 18-08-98

APPLICATION DATE : 06-02-97
APPLICATION NUMBER : 09036971

APPLICANT : TOSHIBA MONOFRAX CO LTD;

INVENTOR : SEO SHOZO;

INT.CL. : C04B 35/657

TITLE : ELECTROCAST REFRACTORY BASED ON BETHA-ALUMINA

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a refractory material having high compressive strength, and small creep deformation, while exposed to highly concentrated alkaline atmosphere, and high corrosion resistance by specifying the compositional ratio of Al_2O_3 , Na_2O and K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , SiO_2 and Fe_2O_3 and TiO_2 .

SOLUTION: The material consists of 85-95wt.% of Al_2O_3 , 4.0-7.5%, preferably, 5.0-7.0% of the sum of Na_2O and K_2O , 0.2-2.0%, preferably, 0.4-1.5% of MgO , 0.2-3.0%, preferably, 0.4-2.0% of the sum of CaO , SrO and BaO , less than 0.5% of SiO_2 and less than 0.1% of the sum of Fe_2O_3 and TiO_2 , and preferably the amount of the crystal of corundum is less than 5%. As a result, the refractory material manifests at least 50Mpa, preferably more than 70MPa of compressive strength. The refractory material is capable of applying even on a roof part of a glass melting furnace having an arch width of $\geq 6m$ to over 10m.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-218676

(43)公開日 平成10年(1998)8月18日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 4 B 35/657

識別記号

F I

C 0 4 B 35/62

B

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 5 頁)

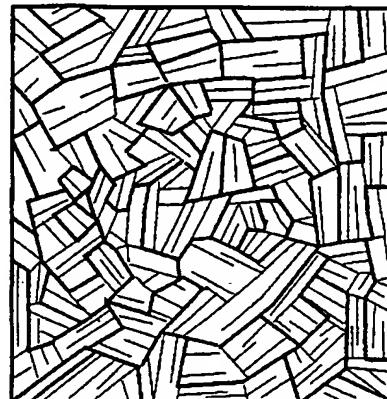
(21)出願番号	特願平9-36971	(71)出願人	000221236 東芝モノフラックス株式会社 東京都中央区日本橋久松町四番四号 糸重 ビル
(22)出願日	平成9年(1997)2月6日	(72)発明者	遠藤 茂男 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重 ビル 東芝モノフラックス株式会社内
		(72)発明者	平田 公男 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重 ビル 東芝モノフラックス株式会社内
		(72)発明者	瀬尾 省三 東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重 ビル 東芝モノフラックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 田辺 徹

(54)【発明の名称】 β アルミナ質電鋳耐火物

(57)【要約】

【課題】 圧縮強度が大きく、アルカリによって侵食されにくい β アルミナ質電鋳耐火物を提供する。

【解決手段】 重量割合で、 Al_2O_3 が8.5~9.5%であり、 Na_2O と K_2O の合計が4.0~7.5%であり、 MgO が0.2~2.0%であり、 CaO と SrO と BaO の合計が0.2~3.0%であり、 SiO_2 が0.5%以下であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の合計が0.1%以下であることを特徴とする β アルミナ質電鋳耐火物。



0.1 mm

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量割合で、 Al_2O_3 が85～95%であり、 Na_2O と K_2O の合計が4.0～7.5%であり、 MgO が0.2～2.0%であり、 CaO と SrO と BaO の合計が0.2～3.0%であり、 SiO_2 が0.5%以下であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の合計が0.1%以下であることを特徴とする β アルミナ質電鋳耐火物。

【請求項2】 圧縮強度が50 MPa以上であることを特徴とする請求項1に記載の β アルミナ質電鋳耐火物。

【請求項3】 重量割合で、 Al_2O_3 が85～95%であり、 Na_2O と K_2O の合計が5.0～7.0%であり、 MgO が0.4～1.5%であり、 CaO と SrO と BaO の合計が0.4～2.0%であり、 SiO_2 が0.5%以下であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の合計が0.1%以下であることを特徴とする β アルミナ質電鋳耐火物。

【請求項4】 圧縮強度が70 MPa以上であることを特徴とする請求項3に記載の β アルミナ質電鋳耐火物。

【請求項5】 コランダム結晶が5重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の β アルミナ質電鋳耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 β アルミナ質電鋳耐火物に関し、特に酸素燃焼によるガラス溶解炉の天井部分に使用するのに適した β アルミナ質電鋳耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス溶解炉に使用されている高アルミナ質電鋳耐火物としては、コランダム質、コランダム- β アルミナ質、 β アルミナ質の各種耐火物がある。このうち、 β アルミナ質電鋳耐火物は、大部分の Al_2O_3 と、 Na_2O あるいは K_2O と、僅かな SiO_2 よりなり、発達した β アルミナの結晶と少量のマトリックスガラスで構成されている。このため、アルカリ蒸気に対して不活性であり、電鋳耐火物の中で最大の熱衝撃抵抗を持っている。これらの特性から、 β アルミナ質電鋳耐火物はガラス溶解炉の上部構造に多く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ガラス溶解炉の上部構造は、天井部分、側壁部分、その他の部分に大きく分けられる。天井部分は、いくつかのブロックを組み合わせてアーチ状に形成して使用されることが多い。アーチの幅が3～4mと小さければ、ブロックに働く荷重は小さい。しかし、アーチの幅が7～8mの大きさになると、ブロックに働く荷重も非常に大きくなる。最近では炉が大型化して、アーチの幅が10mを越えるものもある。ここに使用される耐火物はこの荷重に耐えるだけの大きな圧縮強度が必要である。

【0004】しかし、従来の β アルミナ質電鋳耐火物は、大部分が発達した β アルミナ結晶で構成されているため、圧縮強度が30 MPa程度にすぎず、幅の広い天井部分に使用するには強度が不足していた。

【0005】例えば、幅が6m程度の天井部分に使用するには、耐火物の機械的強度は、50 MPa以上の圧縮強度が必要とされている。幅が10mを越える場合は、耐火物の機械的強度は70 MPa以上が必要である。

【0006】また、最近では、ガラスを溶解する燃焼方法が空気燃焼から酸素燃焼に変わりつつある。酸素燃焼では、燃焼に際して酸素を使用するので、燃焼に必要な気体の量が非常に少なくなる。その結果、炉内の雰囲気、特に溶解室の雰囲気が、空気燃焼の場合と大きく異なる。すなわち、酸素燃焼では、炉内雰囲気は溶解ガラスから揮発するアルカリ濃度が極めて高い。アルカリ濃度の高い雰囲気では、これまで以上にアルカリ雰囲気に強い耐火物が必要となる。

【0007】本発明の目的は、圧縮強度が大きく、アルカリによって侵食されにくい β アルミナ質電鋳耐火物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、請求項1～5のいずれかに記載の β アルミナ質電鋳耐火物、たとえば、重量割合で、 Al_2O_3 が85～95%であり、 Na_2O と K_2O の合計が4.0～7.5%であり、 MgO が0.2～2.0%であり、 CaO と SrO と BaO の合計が0.2～3.0%であり、 SiO_2 が0.5%以下であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の合計が0.1%以下であることを特徴とする β アルミナ質電鋳耐火物を要旨としている。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の β アルミナ質電鋳耐火物の組成について説明する。

【0010】 Na_2O と K_2O の合計は4.0～7.5%が好ましい。より好ましくは、5.0～7.0%である。これらの組成は、 Al_2O_3 と反応して β アルミナ結晶を生成する。 Na_2O と K_2O の合計が4.0%未満であると、コランダムが多量に存在し、アルカリ濃度の高い雰囲気では、コランダムが β アルミナに変化して組織が崩壊する。他方、7.5%を越えると、余分な Na_2O や K_2O が結晶の間に存在して、湿気や水分によって容易に溶け出して組織が脆くなる。なお、 Na_2O 又は K_2O がゼロのこともありうる。

【0011】 CaO 、 SrO 、 BaO は結晶を過度に成長させない作用がある。これらに MgO を添加すると、 β アルミナ結晶同志を互いに交錯させ、組織を強固にする働きがある。すなわち、 CaO 、 SrO 、 BaO などと共に MgO を添加することによって、 β アルミナであって、かつ、発達していない結晶が互いに交錯した組織が得られる。

【0012】図1は、本発明の β アルミナ質電鋳耐火物の結晶構造の一例を示す模式図である。図2は従来の β アルミナ質電鋳耐火物の結晶構造を示す模式図である。従来のものに比較して、本発明の β アルミナ質電鋳耐火物は、結晶が小さくて、より正方形に近い形状である。MgOは0.2~2.0%、好ましくは0.4~1.5%であり、CaOとSrOとBaOの合計は0.2~3.0%、好ましくは0.4~2.0%である。これよりも少ないと、前述の効果が不十分であり、多すぎると、 Al_2O_3 とのスピネルが生成して、アルカリによる侵食を受けて、クリープ変形が大きくなる。なお、CaO、SrO、BaOのいずれかがゼロのこともありうる。

【0013】 SiO_2 はガラス相を形成する組成である。これが多すぎると、クリープ変形が大きくなるので、0.5%以下が好ましい。

【0014】 Fe_2O_3 と TiO_2 は合計で0.1%以下がこのましい。これらの両組成は低融点ガラスを形成する。低融点ガラスは耐熱性を損なうので好ましくない。この他に、これらの両組成は製品を着色する作用がある。

【0015】コランダム量は5%以下が好ましい。アルカリ濃度の低い雰囲気に晒されると、 β アルミナはコランダムに変化して、これが保護層となって侵食を防ぐ。しかし、アルカリ濃度が高い場合、コランダムが β アル

ミナに変化する。この変化が起こると急激に体積が膨張してクリープ変形が起きる。コランダム量が5%を越えるとクリープ変形が大きくなる。

【0016】本発明によれば、重量割合で、 Al_2O_3 が8.5~9.5%であり、 Na_2O と K_2O の合計が4.0~7.5%であり、MgOが0.2~2.0%であり、CaOとSrOとBaOの合計が0.2~3.0%であり、 SiO_2 が0.5%以下であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の合計が0.1%以下である構成により、比重を大きく変化させることなく、十分な圧縮強度をもち、かつアルカリ濃度の高い雰囲気に晒されても、クリープ変形が小さく、高い耐食性をもつ極めて優れた β アルミナ質電鋳耐火物が得られる。また、マトリックスガラスを数%以下と少なくでき、1800°C以下の温度であれば、圧縮強度が大きく低下することはない。

【0017】

【実施例】本発明の実施例を説明する。

【0018】表1に示す所定の組成割合に配合した原料を、アーク炉を用いて溶解し、溶解物を内寸法230×230×230mmのカーボン製鋳型に流し込んで成形した。成形物はアルミナ粉末の中で徐冷した。得られた製品に外観の欠陥はなかった。これらの製品について、種々の特性を測定した。その結果を同じく表1に示す。

【0019】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al_2O_3	95.0	94.3	93.9	93.7	93.2	92.5	91.8	90.4	89.2	88.0
Na_2O	4.0	5.1	—	4.1	5.8	5.8	4.0	6.3	3.2	—
K_2O	—	—	5.1	0.6	—	—	2.0	—	3.5	7.5
MgO	0.3	0.2	0.3	0.5	0.4	0.8	0.8	1.5	1.7	1.4
CaO	0.4	0.2	—	—	0.4	0.4	—	1.5	—	1.4
SrO	—	—	0.5	—	—	0.1	0.6	—	—	1.4
BaO	—	—	—	0.8	—	0.1	—	—	2.0	—
SiO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.2	0.1
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
製作による割れ	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
嵩比重	2.93	2.95	2.96	2.92	3.07	3.05	3.10	3.10	2.83	2.80
圧縮強度(MPa)	60	52	65	68	70	96	100	150	57	65
コランダム量(%)	4.7	1.8	2.6	2.1	0	0.5	0	0	0	0
アルカリ侵食率 (10^{-2}mm/day)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
クリープ変形(mm)	0.1	0.1	0	0	0	0.1	0	0.1	0	0
亀裂数	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

次に試験および測定方法を説明する。

【0020】圧縮強度は、製品の底コーナー部から50mmの位置で、かつ側面から50mmの位置から一辺が25mmの立方体を切り出して試料とし、加圧速度を毎秒1.0~1.5kg/cm²として測定した。

【0021】コランダムの量は、圧縮強度測定後の試料を用いて、X線を使った内部標準法により定量した。

【0022】アルカリ蒸気による侵食試験は次のように

行った。

【0023】内径80mmのルツボに、重量割合で、 SiO_2 が5.4%、BaOが1.1%、 Na_2O が1.5%、 K_2O が1.3%の侵食剤を入れて、上部を径90mm、厚さ20mmの試料で密封し、電気炉にて1580°Cで9.6時間保持した。その後、試料の中央部分の厚みを測定し、厚みの減量を24時間当たりに換算してアルカリ侵食率として示す。

【0024】クリープ特性は、アルカリ蒸気による侵食試験後の試料において、試料の中央部分が軟化変形して膨らんだ膨らみを測定してクリープ変形として示す。

【0025】亀裂の数は、アルカリ蒸気による侵食試験後の試料において、この試料を二等分に切断し、その切断面に現われた亀裂を数えた。

【0026】本発明の実施例はいずれも、圧縮強度が50 MPa以上であり、特に、実施例5～8は、圧縮強度

が70 MPaを越えている。また、コランダムの量は5%を越えることはなかった。

【0027】比較例1～7

組成割合が異なる他の前述の実施例と同様に製品を製造し、同様の試験及び測定を行った。その組成割合および結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	96.0	93.9	93.0	91.5	91.2	89.1	88.8
Na ₂ O	3.2	4.8	6.2	3.7	5.1	7.8	4.7
K ₂ O	—	0.5	—	2.7	1.0	0.9	0.9
MgO	0.2	0.5	0.2	0.2	—	0.2	0.3
CaO	0.4	—	0.2	0.3	2.3	—	1.0
SrO	—	—	—	0.5	—	1.5	2.0
BaO	—	—	—	0.3	—	—	2.0
SiO ₂	0.1	0.1	0.2	0.6	0.2	0.4	0.1
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	≤0.1	≤0.1	0.2	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
製作による割れ	無	無	無	無	無	有	無
高比重	3.30	2.97	2.85	2.84	2.91	2.85	3.10
圧縮強度(MPa)	190	37	18	56	32	15	52
コランダム量(%)	50	0	0	0	0	0	0
アルカリ侵食率 (10 ⁻³ mm/day)	1.2	1.0	2.5	2.1	2.2	0	2.5
クリープ変形(mm)	2.0	0.2	7	3.1	3.8	2.5	4.0
亀裂数	7	0	2	3	4	3	2

比較例1は、Na₂OとK₂Oの合計が少ない例である。アルカリ侵食率、クリープ変形が大きく、亀裂数が多い。この理由は、コランダムの量が多く、コランダムがβアルミナへ転移したためである。

【0029】比較例2は、CaOとSrOとBaOが含まれていない例である。圧縮強度が小さく、侵食率が大きい。

【0030】比較例3は、Fe₂O₃とTiO₂の合計が多い例である。クリープ変形が大きい。

【0031】比較例4は、SiO₂が多い例である。クリープ変形が大きい。

【0032】比較例5は、MgOが含まれていない例である。圧縮強度が低く。クリープ変形が大きい。

【0033】比較例6は、Na₂OとK₂Oの合計が多い例である。圧縮強度が極めて低く、クリープ変形が大きい。

【0034】比較例7は、CaOとSrOとBaOの合

計が多い例である。侵食率およびクリープ変形が大きい。

【0035】

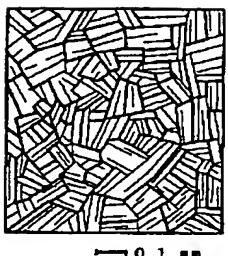
【発明の効果】本発明のβアルミナ質電鋳耐火物は、圧縮強度を50 MPa以上にするのが容易であり、アルカリ濃度が高い雰囲気に晒されてもクリープが小さく、かつアルカリ蒸気による侵食も少ない。従って、本発明のβアルミナ質電鋳耐火物は、アルカリ濃度が高い雰囲気に晒される、大きな荷重が掛かる部分、例えば酸素燃焼によるガラス溶解炉の天井部分、および生バッチの飛散する部分にも使用可能である。

【図面の簡単な説明】

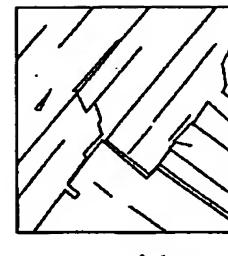
【図1】本発明のβアルミナ質電鋳耐火物の結晶構造の一例を示す模式図。

【図2】従来のβアルミナ質電鋳耐火物の結晶構造を示す模式図。

【図1】



【図2】



This Page Blank (uspto)